

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 11274107  
PUBLICATION DATE : 08-10-99

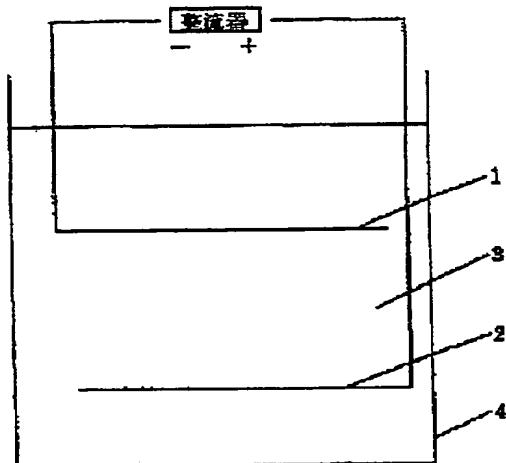
APPLICATION DATE : 24-03-98  
APPLICATION NUMBER : 10093851

APPLICANT : JAPAN ENERGY CORP;

INVENTOR : SEKIGUCHI JIYUNNOSUKE;

INT.CL. : H01L 21/288 C25D 3/38 C25D 5/18

TITLE : COPPER PLATING METHOD AND  
AQUEOUS COPPER PLATING AGENT



ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To eliminate deterioration in characteristics caused by deposited copper and obtain a controlled copper crystal morphological state, when the copper as a semiconductor wiring material is deposited through electroplating.

SOLUTION: In an electroplating step for depositing copper on a semiconductor wafer 1, a solution of copper electroplating agent 3 with chlorine concentration of 0.5 mg/L or below is used. A copper sulfate solution which is used as the aqueous copper electroplating agent 3 contains copper of 0.1 to 100 g/L, sulfuric acid of 0.1 to 500g/L and the remainder being H<sub>2</sub>O.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-274107

(43)公開日 平成11年(1999)10月8日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>  
H 01 L 21/288  
C 25 D 3/38  
5/18

識別記号

F I  
H 01 L 21/288  
C 25 D 3/38  
5/18

Z

(21)出願番号 特願平10-93851  
(22)出願日 平成10年(1998)3月24日

審査請求 未請求 請求項の数7 FD (全6頁)

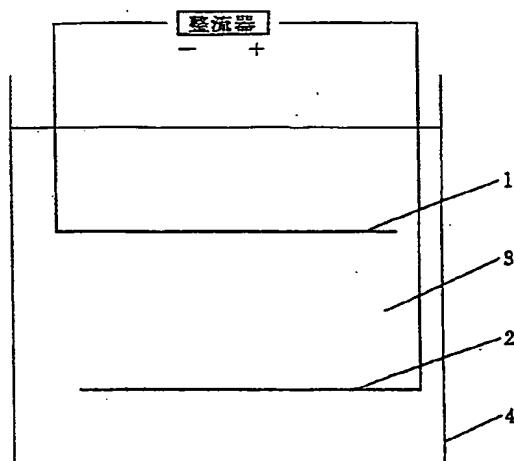
(71)出願人 000231109  
株式会社ジャパンエナジー  
東京都港区虎ノ門二丁目10番1号  
(72)発明者 大久保 利一  
茨城県北茨城市華川町白場187番地4株式  
会社ジャパンエナジー磯原工場内  
(72)発明者 関口 淳之輔  
茨城県北茨城市華川町白場187番地4株式  
会社ジャパンエナジー磯原工場内  
(74)代理人 弁理士 倉内 基弘 (外1名)

(54)【発明の名称】 銅めっき方法及び銅めっき液

(57)【要約】

【課題】 半導体配線材料として使用される銅を電気銅めっきにより形成する際析出銅の不純物による特性劣化をなくし、制御された銅結晶形態を得ること。

【解決手段】 半導体ウェハー1上に電気銅めっきにより銅析出を行うための方法において、塩素濃度0.5mg/L以下の電気銅めっき液3を用いることを特徴とする銅めっき方法。半導体ウェハー1上に電気銅めっきにより銅析出を行うための銅めっき液3において、塩素濃度を0.5mg/L以下としたことを特徴とする銅めっき液3。電気銅めっき液は、代表的には、硫酸銅：銅として0.1~100g/L、硫酸：0.1~500g/Lそして残部が水の組成を有する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 半導体ウェハー上に電気銅めっきにより銅析出を行うための方法において、塩素濃度0.5 mg/L以下の電気銅めっき液を用いることを特徴とする銅めっき方法。

【請求項2】 電気銅めっき液は、

硫酸銅：銅として0.1～100 g/L、

硫酸：0.1～500 g/L、

水：残部

の組成を有することを特徴とする請求項1の銅めっき方法。 10

【請求項3】 電気めっきにおいて、パルス電流もしくはPR電流を印加することを特徴とする請求項1の銅めっき方法。

【請求項4】 半導体ウェハーがバリアメタル層とその上の薄い銅層を有していることを特徴とする請求項1の銅めっき方法。

【請求項5】 半導体ウェハー上に電気銅めっきにより銅析出を行うための銅めっき液において、該銅めっき液の塩素濃度を0.5 mg/L以下としたことを特徴とする銅めっき液。 20

【請求項6】 電気銅めっき液は、

硫酸銅：銅として0.1～100 g/L、

硫酸：0.1～500 g/L、

水：残部

の組成を有することを特徴とする請求項5の銅めっき液。 30

【請求項7】 電気銅めっき液は、

硫酸銅：銅として0.1～100 g/L、

硫酸：0.1～500 g/L、

界面活性剤：1～1000 ppm

水：残部

の組成を有することを特徴とする請求項5の銅めっき液。 40

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体ウェハー上の電気銅めっき方法及び銅めっき液に関するものであり、特に塩素濃度を規制した銅めっき液を使用することを特徴とするものである。 40

## 【0002】

【従来の技術】半導体ウェハーの加工においては、配線材料として従来はアルミニウムが用いられていた。最近は、配線の集積度が高まることから、アルミニウムに代えて電気伝導度の高い銅を使用して信号の遅延時間の増加を防ぐことが行われるようになった。銅をウェハー上に成膜する方法として、CVD、スパッタといった乾式法の他に、水溶液からの湿式めっきが使用されつつある。すなわち、銅はダマシングロセスとよばれる方法で配線が作られ、これはトレンチ（溝）を形成したウェハ 50

ー表面に銅を全面に成膜した後、CMPによりトレンチ内の銅を残して表面の部分を除去するものである。銅を成膜する上で重要な項目としては、銅析出物の機械的特性、電気特性、結晶形態、純度、トレンチへの埋め込み特性などが挙げられるが、銅めっきによる方法は、現在のところ、埋め込み特性がスパッタより良く、コストがCVDよりかなり安いため、湿式めっき検討が進められているものである。

【0003】湿式めっきには無電解めっきと電気めっきがあるが、無電解銅めっきに使用されるめっき液は高アルカリ性であるため、半導体を加工する環境には不適当なNa<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>といったイオンや、高価な水酸化アンモニウム塩（例えば水酸化テトラメチルアンモニウム）を含有するものを使用しなければならず、また、めっき液に含まれるEDTAなどの錯化合物の廃水処理が困難であるため、無電解銅めっきはこの用途には適しない。

【0004】一方、電気めっきでは、一般的に硫酸銅を含む硫酸酸性の水溶液に有機添加剤と塩素イオンなどを添加しためっき液が使用される。この有機添加剤と塩素イオンは、めっき析出物の結晶の形態や機械的特性の制御に大きな影響を与えているが、反面、これらはめっき析出物の結晶または粒界に取り込まれてその純度を低下させる。これは、配線の電気抵抗の増大や後工程での腐食性の増大につながる。長期の使用中に不純物が粒界に集まり、抵抗の増加、断線につながることが予想される（エレクトロマイグレーション）。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、半導体配線材料として使用される銅を電気銅めっきにより形成するための技術において、析出された銅の不純物による特性劣化をなくし、かつ、この用途に必要な制御された銅結晶形態を得ることを課題とする。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者は、従来、めっき析出物の結晶の形態や機械的特性の制御の目的で積極的に添加されていた塩素を、逆に、塩素濃度0.5 mg/L以下に低下させることにより有機添加剤を使用することなく、析出した銅の結晶粒子を均一で等軸晶と/orでき、めっき後の熱履歴による結晶の形態変化が生じなくなるとの知見を得た。併せて、電気めっきにより析出した銅に含まれる不純物の量をきわめて低下させることができるために、特性劣化をなくすことができる。この知見に基づいて、本発明は、半導体ウェハー上に電気銅めっきにより銅析出を行うための方法において、塩素濃度0.5 mg/L以下の電気銅めっき液を用いることを特徴とする銅めっき方法、及び半導体ウェハー上に電気銅めっきにより銅析出を行うための銅めっき液において、塩素濃度を0.5 mg/L以下としたことを特徴とする銅めっき液を提供する。電気銅めっき液は、代表的には、硫酸銅：銅として0.1～100 g/L、硫

酸: 0. 1~500 g/L、随意的に、界面活性剤: 1~1000 ppm、そして残部が水の組成を有するものとする。電気めっきにおいて、パルス電流もしくはPR電流を印加することができる。また、半導体ウェハーは代表的に、バリアメタル層とその上の薄い銅層を有している。

## 【0007】

【発明の実施の形態】本発明において使用する電気銅めっき液は、代表的には、硫酸銅を含む硫酸酸性めっき液であり、次の組成のものである:

硫酸銅: 銅として 0. 1~100 g/L (好ましくは、1~50 g/L)

硫酸: 0. 1~500 g/L (好ましくは、10~300 g/L)

水: 残部

塩素: 0. 5 mg/L 以下 (好ましくは、0. 1 mg/L 以下)

【0008】本発明の塩素のレベルは、従来の硫酸酸性の電気めっき液に塩素を添加しないといった単純なことで実現されるものではなく、使用する全ての材料に塩素が含有されないようにし、系外からの塩素の混入がないようにしなければならない。すなわち、業界で一般的に使用される市販の材料では不適当であり、高純度の材料が必要である。例えば、通常液の塩素のレベルは、通常のイオン交換水で 0. 3 mg/L であり、試薬 1 級程度の薬品で調合した場合、0. 8 mg/L に達する。従って、硫酸銅は、例えば、ユピノーグ NH-T ((株) デヤバンエナジー製) を使用し、硫酸としては精密分析グレードのものが適当であり、水も超純水を使用するのが好ましい。また、入手した原料中に塩素が含まれる場合は、電気銅めっき液として使用する前に精製する工程を設ける必要がある。精製方法としては、イオン交換樹脂を用いる方法、電解を行う方法などが挙げられる。

【0009】この電気銅めっき液中の塩素濃度は、0. 5 mg/L 未満、さらに好ましくは 0. 1 mg/L 未満が適当である。これ以上の濃度になると、本発明の効果が得られなくなり、析出する銅の結晶は柱状晶で粗大化し、また粒界への塩素等の不純物の残留が大きくなる。

【0010】本発明の電気銅めっき処理を行う前には、半導体ウェハーの表面には銅配線を埋め込むためのトレンチが作られ、その表面には、Cu が Si に拡散することを防止するために Ti<sub>i</sub>、Ta、Ni、W 及びこれらの窒化物又はシリサイドなどから選ばれるバリアメタルが、蒸着、スパッタ、CVDなどの公知の方法で付着される。この膜厚は、実施状況によるが、0. 1~1. 0 μm 程度である。さらに、バリアメタル層の上には、薄い銅の層が、やはり公知の蒸着、スパッタ、CVD といった方法で付けられる。これは、バリアメタル層は一般的に電気抵抗が大きく、電気銅めっき処理を行うに際して、ウェハーの周辺部に設けられた接点周辺と中心部で

は、電流密度の差が大きくなってしまうため、電気抵抗の小さい銅を予め付与しておくものである。この膜厚は、半導体加工業者によって異なるが、一般に、0. 01~0. 1 μm が適当である。

【0011】本発明のめっき方法は、図 1 の概念図に示されるようなめっき装置により実施される。被めっき材である半導体ウェハー 1 と、アノード 2 を対面させて電気めっき液 3 を納めた電気めっき槽 4 内に配置する。図 1 ではこの両者が電気めっき液の液面に対し水平に配置

10 されているが、垂直でもよい。半導体ウェハーは、めっきを行なうべき表面を残し、裏面は電気めっき液に触れないようシールする必要がある。給電のための接点は、半導体ウェハーの端付近に設ける必要がある。アノードは、含リン銅アノード (P 含有率: 0. 04~0. 06 %) または、不溶性アノードが用いられる。不溶性アノードとしては、Pt、PtめっきしたTi の使用が適当である。また、市販されている寸法安定性電極 (DSA) なども使用できる。含リン銅アノードを用いる場合には、めっきされた分の銅の補給はアノードの溶解により自動的に行われる。ただし、アノード溶解時に若干のスラッジが生じるため、ポリプロピレン繊維等で作られたアノードバッグ中に入れる必要がある。不溶性アノードを用いた場合には、めっきにより液中の銅濃度が減少していくため、銅濃度を維持するために硫酸銅溶液を補給する必要がある。

【0012】本発明におけるめっき条件は、次の通りである:

電流密度: 0. 1~100 A/dm<sup>2</sup> (好ましくは、0. 5~5 A/dm<sup>2</sup>)

30 液温度: 10~80 °C (好ましくは、15~30 °C)  
電気めっきにおける電流密度、液温度、および液の流速 (めっき面と液バルクとの相対速度) は相互に依存する関係を持っており、上記の範囲内で、適当な液の流速を付与することによって、目標の析出速度と銅析出 (結晶状態) を得ることができる。液の流速を付与する方法としては、めっきされるウェハーを振動、回転させる方法や、その近傍を空気攪拌する方法などがある。

【0013】また、本発明では、電気めっきにおいて印加する電流は、直流電流のみならず、パルス電流や、PR (periodic reverse) 電流を使用することができる。これらの電流波形の相違を図 2 に示す。パルス電流は、一定時間 (on time) 内に電流を流して銅を析出させた後、一定の時間 (off time) 内の休止により析出反応の起こった電極近傍の銅イオンが不足した状態を解消させる。これにより、on time の電流密度は通常の直流より高く設定することができる。一方、PR 電流では、一定の時間内に析出させた銅を、一定時間の逆電流の印加により溶解させる。これにより、トレーニングの角部等の電流が集中しやすい部分の析出を抑えることができる。これらの方法自体

は公知であるが、本発明において採用することにより、通常の直流電流では得られない析出物特性を得ることも可能である。

【0014】ところが、めっき液中に有機添加剤が含まれる場合においては、ある電流密度範囲においては一定の特性の析出物が得られるが、電流密度がそれを超えると、例えば「ヤケ」と呼ばれる粗い析出状態の結晶となることが知られている。このような場合は、パルスやPRの技法を用いると直流より高電流密度となるため、析出結晶が粗くなり特性の劣る析出物となりやすい。もっとも、これらの技法により、析出物の均一電着性を改善することはできるため、無意味ではないが、析出物特性の低下はそれを相殺するものである。一方、本発明の方法では、使用する電気めっき液に有機添加剤が含まれないため、パルスやPRの技法を用いても、高電流密度域における銅析出物の結晶状態変化が起こりにくい。そのため、これらの技法による均一電着性の増大といったメリットを得やすい。

【0015】本発明では、半導体ウェハーに電気銅めっきを施すための前処理としては、通常の酸浸漬等が用いられる。酸としては、希硫酸が適当であり、その濃度は0.1～50%（好ましくは、1～10%）が適当である。

【0016】本発明の方法において使用される電気銅めっき液は、有機添加剤を添加せずに使用することができる。しかし、析出する銅の結晶状態を更に改善したい場合には、塩素を含まない添加剤を使用することができる。例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、4級アンモニウム塩、ゼラチンなどの界面活性剤を使用することができる。これらは、電気めっきの電気化学反応において分極を大きくし、めっきで析出した銅の結晶の大きさを均一化し、また、析出皮膜の場所による膜厚の均一化の改善に効果がある。もちろん、

10

20

30

これらの界面活性剤を使用する場合においては、塩素の混入のないよう精製を行なう必要があるのは云うまでもない。界面活性剤は1～1000ppmの濃度範囲で一般に使用される。

【0017】本発明の方法による電気銅めっき膜厚は、半導体ウェハーの表面のトレーナーが埋められ、その後の工程であるケミカル・メカニカル・ポリッシング（CMP）による平坦化によって配線が形成される目的に適する範囲であり、半導体加工業者により異なるが、一般的には1～3μmである。

【0018】本方法により析出した電気銅めっき皮膜は、めっき後に通常行われるアニーリング（約400℃）による結晶の大きさがほとんど変化がなく、概ね数千Åの結晶が得られる。これは、従来の有機光沢剤を加えた液からの析出物がめっき後は数100Å程度で、アニーリングにより数1000Åまで粗大化するのとは異なる。このようなアニーリングによる結晶の形態変化が少ないとということは、その形態変化の過程においてボイドなどの発生が起こりにくくなる。また、このような耐熱性の要求される用途に対しては、銅の結晶が柱状晶であると、膨張収縮による疲労によりクラックの発生、さらには破断の可能性があり、結晶形態は、等軸晶が望ましいとされている。本発明の方法では、等軸晶の銅析出物が得られ、従って、この目的のための銅析出物として好ましいものである。

【0019】

【実施例】実施例及び比較例に基づいて本発明を説明する。塩素濃度は、硝酸銀添加による濁度比較法により測定した。

【0020】（実施例1～4及び比較例1～3）次の表1に示すメッキ液を調製し、電気メッキを行った。

【0021】

【表1】

	液の構成	塩素濃度 (mg/L)
実施例1	硫酸銅16g/L、硫酸180g/L 精製された硫酸銅、硫酸および超純水を使用	0.07
実施例2	硫酸銅16g/L、硫酸180g/L 精製された硫酸銅と市販の硫酸(試薬1級) および一般的な脱イオン水を使用	0.26
実施例3	硫酸銅25g/L、硫酸180g/L 精製された硫酸銅、硫酸および超純水を使用	0.06
実施例4	硫酸銅25g/L、硫酸180g/L ポリエチレンゴリコール(MW3500)10ppm 精製された硫酸銅、硫酸および超純水を使用	0.08
比較例1	硫酸銅16g/L、硫酸180g/L 市販の硫酸銅、硫酸および通常のイオン交換水を使用	0.8
比較例2	硫酸銅16g/L、硫酸180g/L 有機添加剤(CC-1220、(株)ジャパンエナジー)および塩素添加	70
比較例3	硫酸銅25g/L、硫酸180g/L 塩素添加	70

註 CC-1220 添加量: 1mL/L

【0022】被めっき素材としては、SiウェハーにTa (0.5 μm)/Cu (0.05 μm)をスパッタしたもの用いた。液温は25°C、電流密度は2A/dm<sup>2</sup>とし、1.5 μm相当のめっきを行った。得られた析\*

20\*出物についての結果は表2の通りである。なお、アニーリングはアルゴン気流中で、400°C、30分行った。

【0023】

【表2】

	結晶粒子(Å)		結晶形	不純物 ppm	
	as deposited	annealing 後		C	C1
実施例1	1000~5000	1000~5000	等軸晶	<10	<1
実施例2	1000~6000	1000~6000	等軸晶	<10	<1
実施例3	1000~5000	1000~5000	等軸晶	<10	<1
実施例4	500~5000	500~5000	等軸晶	<10	<1
比較例1	2000~6000	2000~6000	柱状晶	<10	1
比較例2	100~500	1000~5000	等軸晶	20	1
比較例3	3000~8000	3000~8000	柱状晶	<10	3

【0024】このように、本発明の方法により、粒子の大きさの揃った等軸晶の結晶が析出し、また、不純物レベルも低く抑えることができた。

【0025】(実施例5~6及び比較例4~5)表3に※

※示すように、前記実施例1、比較例2の液を用い、パルス電解、PR電解を行った。

【0026】

【表3】

	使用液	電流
実施例5	実施例1と同じ	パルス
実施例6	同上	PR
比較例4	比較例2と同じ	パルス
比較例5	同上	PR

【0027】それぞれ、電流の設定は次の通りとし、その他の条件は前記と同じとした。

パルス電解(実施例5、比較例4)

on time: 0.25ms、8A/dm<sup>2</sup>

off time: 0.75ms

PR電解(実施例6、比較例5)

順電流: 0.9 ms、3.5 A/dm<sup>2</sup>

逆電流: 0.1 ms、11.5 A/dm<sup>2</sup>

これらにより得られた銅析出物の結晶粒子と結晶形態の状態を以下の表4に示す。

【0028】

【表4】

	結晶粒子(Å)		結晶形態	不純物 ppm	
	as deposited	annealing後		C	C1
実施例5	1000～5000	1000～5000	等軸晶	<10	<1
実施例6	1000～5000	1000～5000	等軸晶	<10	<1
比較例4	100～2000	1000～6000	等軸晶(場所により 柱状晶)	20	1
比較例5	100～1000	1000～5000	等軸晶(場所により 柱状晶)	10	1

【0029】このように、本発明の方法では、パルス、PR電解の技法を取り入れても粒子の大きさの揃った等軸晶の結晶が得られる。従って、均一電着性の増大といったパルス、PR電解のメリットを享受することができる。

#### 【0030】

【発明の効果】本発明の方法は、電気銅めっきにおいて使用するめっき液中の塩素濃度を低下させるものであり、これにより、有機添加剤を使用することなく、析出した銅の結晶粒子を均一で等軸晶とすることができ、めっき後の熱履歴による結晶の形態変化が生じなくなるため、半導体配線材料として最適となる。さらに、電気め

っきにより析出した銅に含まれる不純物の量をきわめて低下させられるため、特性劣化をなくすことができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のめっき方法を実施するためのめっき設備概念図である。

【図2】直流電流、パルス電流や、PR電流の電流波形の相違を示す説明図である。

#### 【符号の説明】

- 20 1 半導体ウェハー
- 2 アノード
- 3 電気めっき液
- 4 電気めっき槽

【図1】

【図2】

